

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN



Bureau voor de Industriële Eigendom

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 22 augustus 2001 onder nummer 1018796,
ten name van:

STAHL INTERNATIONAL B.V.

te Waalwijk

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor de bereiding van een coating, een gecoat substraat, plakmiddel film of vel",
en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

Rijswijk, 1 april 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. D.L.M. Brouwer

UITTREKSEL

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een coating, gecoat substraat, plakmiddel, film, vel en dergelijke, welke werkwijze omvat het aanbrengen van een coatingsmengsel dat een reactief systeem omvat op een substraat. Volgens de uitvinding wordt een coatingsmengsel gebruikt dat ten minste twee reactief systemen omvat, waarbij na aanbrengen van het coatingsmengsel het eerste reactief systeem in hoofdzaak tot reactie wordt gebracht onder omstandigheden waarbij het tweede reactief systeem in hoofdzaak niet tot reactie wordt gebracht. Daarna wordt het gecoate substraat bij verhoogde temperatuur vervormd en wordt het tweede reactief systeem tijdens of na het vervormen van het gecoate substraat tot reactie gebracht voor het in hoofdzaak laten reageren van het tweede reactief systeem onder oplevering van een gefixeerde vervormde coating.

22 AUG. 2001

NL 45.044-MP/hc

Werkwijze voor de bereiding van een coating, een gecoat substraat, plakmiddel film of vel

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een coating, gecoat substraat, plakmiddel, film of vel, op een aldus verkregen product en op een bekledingsmengsel ten gebruike bij de werkwijze.

In de loop der jaren zijn er verscheidene methoden ontwikkeld voor het zoveel mogelijk oplosmiddelvrij toepassen van polyurethanen bij de bereiding van coatings, films, etc. Een overzicht van deze methoden is gegeven in WO-123451. In deze octrooiaanvraag is tevens een uitvinding beschreven die een grote sprong voorwaarts gaf op het gebied van de ontwikkeling van systemen met een hoog vaste stof gehalte. Het betreft hier een werkwijze voor de bereiding van coatings, waarbij een mengsel van een polyisocyanaat-, polyepoxide-, polyanhydride-, of polyketonfunctionele verbinding en een verbinding met een reactieve waterstof, welk mengsel niet reactief is bij kamertemperatuur, wordt opgebracht op een substraat, waarna door verhogen van de temperatuur het mengsel uitreageert. De verbinding met de reactieve waterstof is een vaste stof die in het mengsel aanwezig is als fijngemalen poeder of als dispersie in een medium.

Bij sommige toepassingen hebben de bekende systemen en ook het systeem in WO-123451 als nadeel dat het materiaal na het uitreageren dermate vormvast is, dat behandelingen zoals nerven, of op andere wijze vervormen en daarna de vorm fixeren problemen geeft.

De onderhavige uitvinding beoogt thans een werkwijze te verschaffen waarbij de bovengenoemde nadelen op doeltreffende wijze worden opgeheven en er tevens gebruik wordt gemaakt van de voordelen van de uitvinding beschreven in WO-123451.

Hiertoe heeft de onderhavige uitvinding betrekking op de werkwijze voor de bereiding van een coating, gecoat substraat, plakmiddel, film, vel en dergelijke, welke werkwijze omvat:

- het bereiden van een coatingsmengsel dat een reactief systeem omvat;
- het aanbrengen van het coatingsmengsel op een substraat onder oplevering van een met het coatingsmengsel gecoat substraat; en
- het tot reactie brengen van het reactieve systeem, welke hierdoor wordt gekenmerkt dat
- het coatingsmengsel wordt bereid als een mengsel dat een eerste reactief systeem en een tweede reactief systeem omvat, na aanbrengen van het coatingsmengsel het eerste reactief systeem in hoofdzaak tot reactie wordt gebracht onder omstandigheden waarbij het tweede reactief systeem in hoofdzaak niet tot reactie wordt gebracht;
- het gecoate substraat na het in hoofdzaak tot reactie brengen van het eerste reactief systeem bij verhoogde temperatuur wordt vervormd onder oplevering van een vervormde coating; en
- het tweede reactief systeem tijdens of na het vervormen van het gecoate substraat tot reactie wordt gebracht voor het in hoofdzaak laten reageren van het tweede reactief systeem onder oplevering van een gefixeerde vervormde coating; waardoor het eerste reactief systeem en het tweede reactief systeem als een tweetrapsreactie in hoofdzaak sequentieel tot reactie worden gebracht.

Verrassenderwijs is gebleken dat de aan de stand van de techniek gevende problemen zich niet meer voordoen en dat er door gebruikmaking van de tweetrapsreactie na de eerste stap een nog vervormbaar materiaal ontstaat en dat na de tweede stap de vervorming gefixeerd is. Een tweede voordeel is dat er door de tweetrapsreactie extra sterk en bestendig materiaal gevormd wordt. Bovendien biedt de tweetrapsreactie extra mogelijkheden tot crosslinking of tot polymere netwerken.

Met voordeel wordt een coatingsmengsel bereid waarvan een reactief systeem gekozen uit het eerste en het tweede reactief systeem een mengsel omvat van i) een verbinding met ten minste één isocyanaatfunctionaliteit, bij voorkeur een polyisocyanaat, en ii) een verbinding met ten minste één re-

actieve waterstof, welk gekozen reactief systeem niet of nauwelijks reactief is bij kamertemperatuur.

Bij voorkeur is de verbinding met de reactieve waterstof een polyhydrazide- en/of polysemicarbazidefunctionele
5 verbinding en/ of carbodihydrazide.

Het verdient de voorkeur dat de polyhydrazide- en/of polysemicarbazidefunctionele verbinding en/of carbodihydrazide in het mengsel aanwezig zijn als een fijn gemalen poeder of in de vorm van een dispersie in een materiaal dat niet met
10 de hydrazide of semicarbazide functie reageert. De voordelen hiervan zijn beschreven in WO-123451.

Alle hierboven genoemde mogelijkheden leiden tot een zeer bruikbare en werkzame werkwijze.

De andere functionele groepen die in het coatings-
15 mengsel aanwezig zijn, zijn ofwel in de polyisocyaanat ingebouwd, maar kunnen ook in een andere verbinding of polymeer voorkomen. De andere functionele groep kan een keton, anhydride, epoxide, hydrazide of semicarbazide met een lagere reactiviteit of met een andere deeltjesgrootte, isocyaanat met
20 een andere reactiviteit, geblokkeerde isocyaanat, hydroxyde, melamine, gehinderde amine, gechlореerde amine, azetidine, aspartaat, carboxyl, aromatische amine, siloxaan, onverzadigde verbinding en/of cyclische carbonaat zijn.

Tijdens de werkwijze reageren de keton, anhydride,
25 epoxide, isocyaanat met een andere reactiviteit, geblokkeerde isocyaanat, en cyclische carbonaat, evenals de isocyaanat in de eerste reactiestap, met de hydrazide of semicarbazide, maar de reactiesnelheid is trager of er is een hogere reactietemperatuur nodig. Een andere mogelijkheid is dat isocyaanat, keton, anhydride, epoxide, isocyaanat met een andere
30 reactiviteit, geblokkeerde isocyaanat, en cyclische carbonaat in de tweede reactiestap reageren met eventueel aanwezige hydroxide, carboxyl, hydrazide of semicarbazide met een lagere reactiviteit of met een andere deeltjesgrootte, amine, gehinderde amine, gechlореerde amine, een met een polymeer afgeschermde amine, een geblokkeerde amine, azetidine aspartaat en aromatische amine. De melamine kan ofwel een zelfcondensatiereactie vertonen ofwel reageren met de isocyaanat of even-

eens aanwezige keton-, anhydride-, epoxide- of cyclische carbonaatfuncties. De siloxane functie geeft na toevoegen van water en/of zuur, of blootstelling aan vocht uit de omgeving een zelfcondensatiereactie. De onverzadigde verbinding geeft
5 een polyadditiereactie na radicaal of UV-initiatie.

Indien nodig kunnen er voor de tweede reactietrap daardoor geschikte conventionele katalysatoren worden toegevoegd.

Deze katalytische werking kan ook worden bereikt
10 wanneer de polyisocyaanaatfunctionele verbinding een zuurfunctie omvat, bij voorkeur een carbonzuurfunctie.

Bij voorkeur wordt na het aanbrengen van het coatingsmengsel op een substraat onder oplevering van een met het coatingsmengsel gecoat substraat, het gecoate substraat
15 bij een verhoogde temperatuur in een eerste stap tussen 50 en 200°C behandeld waarbij het eerste reactieve systeem in hoofdzaak reageert en het tweede reactieve systeem weinig of niet reageert.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding worden de polyisocyaanaat-functionele verbinding, de waterstof-functionele verbinding en, indien gewenst, een verbinding met een of meer van de andere bovenstaande andere functionele groepen en/of een katalysator met elkaar vermengd en vervolgens wordt het verkregen mengsel op een substraat aangebracht en wordt het
20 aldus beklede of geïmpregneerde substraat in de eerste reactietrap verhit tot een temperatuur van 50 - 200°C gedurende 0,5 - 10 min, waarna het gevormde intermediaire materiaal een tweede behandeling ondergaat welke bestaat uit:

- nerven en/of anderszins vervormen en daarna verder verhitten tot een temperatuur tussen 10 en 100°C boven die van de eerste reactietrap, of
30
- verhitten tot een temperatuur tussen 10 en 100°C boven die van de eerste reactietrap waarbij het intermediaire materiaal vervloeit of verweekt, gevolgd door nerven en/of vervormen van het materiaal, of
35
- het aanbrengen van een tweede substraat op het intermediaire materiaal, gevolgd door, al of niet onder druk, lamineren van het tweede substraat in de intermediaire coating

bij een temperatuur tussen 10 en 100°C boven die van de eerste reactietrap waarbij het intermediaire materiaal verder uithardt, gevolgd door verwijderen van het eerste substraat.

- 5 - nerven en/of vervormen, eventueel bij een verhoogde temperatuur, bijvoorbeeld tussen 10 en 100°C boven die van de eerste reactietrap, gevolgd door uitharden na radicaal of UV-initiatie,
- lassen of als afdichting toepassen op andere materialen of
10 op een stuk van hetzelfde type materiaal bij een temperatuur tussen 10 en 100°C boven die van de eerste reactietrap.

Indien in het mengsel naast de polyisocyaanaat, keton-, epoxide-, anhydride- of cyclische carbonaatfunctionele
15 verbindingen aanwezig zijn ligt de stoichiometrische verhouding van de totale hoeveelheid van de isocyaanaat en/of keton en/of epoxide en/of anhydride en/of cyclische carbonaat tot de polyhydrazide en/of polysemicarbazide functionele verbinding, carbodihydrazide, hydrazide of semicarbazide met een
20 lagere reactiviteit of met een andere deeltjesgrootte, amine, gehinderde amine, gechloreerde amine, een met een polymeer afgeschermd amine, een geblokkeerde amine, azetidine, asparaat, carboxyl, aromatische amine, hydroxyde, en/of melamine, tussen 3:1 en 1:3 en bij voorkeur tussen 1.5: 1 en 1 :1.5.

25 Bij systemen waarin naast de polyisocyaanaat, keton-, epoxide-, anhydride-melamine, siloxane, onverzadigde en/ of cyclische carbonaatfunctionele verbindingen aanwezig zijn ligt de verhouding tussen de isocyaanaatgroepen en de keton, epoxide, anhydride, melamine, siloxane, onverzadigde en/of
30 cyclische carbonaat groepen, tussen 20:1 en 1:20 en bij voorkeur tussen 10:1 en 1:10.

De tweetrapsreactie kan in verschillende praktische toepassingen gebruikt worden. Na de vorming van de intermediaire coating kan deze generfd, of anderszins vervormd worden.

35 Op overeenkomstige wijze als beschreven in bovengenoemde octrooipublicatie kunnen aan het mengsel alle noodzakelijke en voor de coating relevante hulpstoffen die voor de applicatie en de eigenschappen nodig zijn worden toegevoegd,

kan het mengsel worden toegepast op verschillende substraten en kunnen er verschillende technieken worden gebruikt.

De uitvinding wordt thans nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, waartoe de uitvinding echter niet beperkt is. Het spreekt voor zich dat binnen het kader van de beschermingsomvang van de uitvinding vele andere uitvoeringsmogelijkheden aanwezig zijn.

Voorbeelden

10

Voorbeeld 1: Bereiding van een isocyanaat functioneel polyurethaan prepolymeër

Onder stikstofatmosfeer werd bij 60-70 °C en onder roeren 112,78 g (507,56 mmol) 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanaat (verkrijgbaar bij Huls als isoforondiisocyanaat, en in het vervolg aangeduid als IPDI) toegevoegd aan een mengsel van 139,21 g (138,24 mmol) polypropyleen glycol met een moleculair gewicht van 1007, 163,77 g (81,89 mmol) polypropyleen glycol met een moleculair gewicht van 2000 en 4,2 g (31,34 mmol) trimethylolpropan. Het mengsel werd verwarmd tot 100 °C en werd gedurende twee uur bij deze temperatuur uitgereageerd waarbij een polyurethaan prepolymeër werd gevormd. Na 1 uur reactietijd werd 0,1 g tinoc-toaat toegevoegd als katalysator. Het reactiemengsel werd afgekoeld. Het resterende NCO-gehalte werd gemeten en was 4,26 %.

30

Voorbeeld 2: Bereiding van een isocyanaatfunctionele polyurethaan prepolymeër

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald, waarbij echter in dit geval een polyurethaan prepolymeër werd gemaakt uitgaande van 188,89 g (850 mmol) IPDI, 402,8 g (400 mmol) polypropyleen glycol met een moleculair gewicht van 1007 en 9,0 g (100 mmol) 1,3-butaandiol. Het resterende NCO-gehalte werd gemeten en was 4,48 %.

35

Voorbeeld 3: Bereiding van een isocyanaat- en ketonfunctionele polyurethaan prepolymeër

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald, waarbij in dit geval een polyurethaan prepolymer werd gemaakt uitgaande van 188,89 g (850 mmol) IPDI, 314,66 g (157,33 mmol) polypropyleen glycol met een moleculair gewicht van 2000, 172,78 g (171,58 mmol) polypropyleen glycol met een moleculair gewicht van 1007 en 169,1 g (120,61 mmol) keton functionele polyester diol, welke verkrijgbaar is bij NeoResins als PEC 205. Het resterende NCO-gehalte werd gemeten en was 3,77 %.

Voorbeeld 4: Bereiding van een isocyanaat- en trimethylsiloxaanfunctionele polyurethaan

Onder stikstofatmosfeer werd aan 120 g van het product van voorbeeld 1 onder roeren 4,72 g 3-(trimethoxysilyl)-propylamine toegevoegd. Het mengsel werd 15 min geroerd. Het resterend NCO-gehalte was 3,26.

Voorbeeld 5: Bereiding van een isocyanaatfunctionele polyurethaan met ingebouwde onverzadigde groepen

Onder stikstofatmosfeer werd aan 120 g van het product van voorbeeld 1 onder roeren 4,55 g van een hydroxypolyesteracrylaat (verkrijgbaar als Tone M-100 bij Union Carbide) en 0,02 g dibutyltindilaureaat toegevoegd. Het mengsel werd 1,5 uur bij 90°C geroerd en afgekoeld. Het resterend NCO-gehalte was 3,40 %. Direct voor het uittesten van het product in voorbeeld 7 werd er bij 50 gr product 0,4 g van een UV-initiator (CGI-1800 van Ciba Geigi) in 4 g dipropyleenglycol-dimethylether ingeroerd.

Voorbeeld 6: Bereiding van een mengsel van een isocyanaatfunctionele polyurethaan en een melaminefunctionele verbinding

Onder stikstofatmosfeer werd 100 g van voorbeeld 2 gemengd met 3 g van een melamine functionele hars (verkrijgbaar als Cymel 303 bij Cytec). Het resterend NCO-percentages was 4,12.

Voorbeeld 7: Evaluatie van de tweetrapsreacties uitgevoerd

met de producten van de voorbeelden 1 tot en met 6

50 g van de producten van de voorbeelden 1 tot en met 6 werden gemengd met een, ten opzichte van het resterende NCO-gehalte, equivalente hoeveelheid van een 1:1 dispersie van adipinedihydrazide in castorolie en met 1 g van een zwarte pigmentdispersie (verkrijgbaar als PermaQure EX-60-266/15 bij Stahl Holland). Bij het product van voorbeeld 3 werd 3,27 g extra van de dispersie van adipinedihydrazide in castorolie toegevoegd als equivalente hoeveelheid van de ketonfuncties. Films van 200 μm werden gestreken en gedurende 2 min bij 160 °C gelegd. Er werden droge flexibele films verkregen. Vervolgens werden de films generfd door er gedurende 20 sec bij 200 °C en $6 \cdot 10^5$ Pa (6 atm.) een patroon in te persen. De resultaten van de nerfbaarheid staan in Tabel I. Een film van voorbeeld 5 werd vervolgens verder uitgehard door blootstelling aan UV-straling bij 240 nm en een totale energie van 4000 mJ/cm.

De generfde films werden vervolgens 24 uur bij 120 °C gelegd om na te gaan of de nerf stabiel was. De resultaten staan in Tabel I.

Tabel I:

Product van voorbeeld:	Nerfbaarheid	Nerfbehoud bij 120 °C
1	slecht	nerf blijft hetzelfde
2	goed	nerf is weg
3	goed	goed
4	goed	goed
5 -zonder UV-straling	goed	matig
-met UV-straling	goed	goed
6	goed	goed

Opmerkingen bij Tabel I:

- De tweede reactiestap vindt plaats tijdens het nerven (voorbeeld 3, 4, 6) of tijdens de UV-curing (voorbeeld 5);

- door een melamine hars aan voorbeeld 2 toe te voegen is er een betere nerfbehoud van de film;
 - door de polyurethaanprepolymeer van voorbeeld 1 extra te fuctionaliseren is er een betere nerfbaarheid en de
5. nerf blijft door de tweede reactiestap ook gefixeerd;
door de generfde film van voorbeeld 5 met UV-straling uit te harden blijft de nerf gefixeerd.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van een coating, ge-coat substraat, plakmiddel, film, vel en dergelijke, welke werkwijze omvat:

- het bereiden van een coatingsmengsel dat een reactief systeem omvat;
- het aanbrengen van het coatingsmengsel op een substraat onder oplevering van een met het coatingsmengsel gecoat substraat; en
- het tot reactie brengen van het reactieve systeem, met het kenmerk, dat
- het coatingsmengsel wordt bereid als een mengsel dat een eerste reactief systeem en een tweede reactief systeem omvat, na aanbrengen van het coatingsmengsel het eerste reactief systeem in hoofdzaak tot reactie wordt gebracht onder omstandigheden waarbij het tweede reactief systeem in hoofdzaak niet tot reactie wordt gebracht;
- het gecoate substraat na het in hoofdzaak tot reactie brengen van het eerste reactief systeem bij verhoogde temperatuur wordt vervormd onder oplevering van een vervormde coating; en
- het tweede reactief systeem tijdens of na het vervormen van het gecoate substraat tot reactie wordt gebracht voor het in hoofdzaak laten reageren van het tweede reactief systeem onder oplevering van een gefixeerde vervormde coating;
- waardoor het eerste reactief systeem en het tweede reactief systeem als een tweetrapsreactie in hoofdzaak sequentieel tot reactie worden gebracht.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een coatingsmengsel wordt bereid waarvan een reactief systeem gekozen uit het eerste en het tweede reactief systeem een mengsel omvat van i) een verbinding met ten minste één isocyanaatfunctionaliteit, bij voorkeur een polyisocyanaat, en ii) een verbinding met ten minste één reactieve waterstof, welk gekozen reactief systeem niet of nauwelijks reactief is bij kamertemperatuur.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de verbinding met de reactieve waterstof een polyhydrazide- en/of polysemicarbazidefunctionele verbinding en/of carbodihydrazide is.

5 4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de verbinding met de reactieve waterstof bij kamertemperatuur in het mengsel aanwezig is als een fijn gemalen poeder of in de vorm van een dispersie in een materiaal dat niet met de verbinding met de reactieve waterstof reageert.

10 5. Werkwijze volgens een van de conclusies 2 - 4, met het kenmerk, dat het andere reactieve systeem bestaat uit enerzijds een keton-, anhydride-, epoxide-, een polyisocyaanaat met een andere reactiviteit-, een geblokkeerde isocyaanaat, en/of een cyclische carbonaatfunctie, of de verbinding
15 met de isocyaanaatfunctionaliteit uit conclusie 2 en anderzijds, een hydrazide of semicarbazide met een lagere reactiviteit of met een andere deeltjesgrootte, amine, een gehinderde amine-, gechloreerde amine-, een met een polymeer afgeschermde amine, een geblokkeerde amine, azetidine-, aspar
20 taat-, carboxyl-, aromatische amine-, hydroxyde-, en/of melaminefunctie, en/of dat het andere reactieve systeem bestaat uit polyalkylsiloxaan- of melaminefuncties welke polymeriseerbaar zijn via zelfcondensatie, en/of dat het andere reactieve systeem bestaat een onverzadigde verbinding die addi
25 tiepolymerisatie ondergaat.

6. Werkwijze volgens conclusies 2 - 5, met het kenmerk, dat de verbinding met ten minste één isocyaanaatfunctionaliteit tevens een andere functionele groep volgens conclusie 5 bevat die niet met de isocyaanaatfunctie reactief is.

30 7. Werkwijze volgens conclusies 2 - 6, met het kenmerk, dat de verbinding met de isocyaanaatfunctionaliteit tevens een andere functionaliteit volgens conclusie 5 bezit welke reactief is met de verbinding met de reactieve waterstof.

35 8. Werkwijze volgens conclusies 4 - 7, met het kenmerk, dat de dispersie met de polyhydrazide- en/of polysemicarbazidefunctionele verbinding en/of carbodihydrazide tevens een andere functionele groep volgens conclusie 5 bevat

die niet reactief is met de polyhydrazide- en/of polysemicarbazidefunctionele verbinding en/ of carbodihydrazide.

9. Werkwijze volgens conclusies 2 - 8, met het kenmerk, dat de polyisocyanaatfunctionele verbinding een zuur-
5 functie omvat, bij voorkeur een carbonzuurfunctie.

10. Werkwijze volgens conclusies 1 - 9, met het kenmerk, dat na het aanbrengen van het coatingsmengsel op een substraat onder oplevering van een met het coatingsmengsel gecoat substraat, het gecoate substraat bij een verhoogde
10 temperatuur in een eerste stap tussen 50 en 200°C wordt behandeld waarbij het eerste reactieve systeem in hoofdzaak reageert en het tweede reactieve systeem weinig of niet reageert.

11. Werkwijze volgens conclusies 2 - 10, met het
15 kenmerk, dat de polyisocyanaat-functionele verbinding, de waterstof-functionele verbinding en, indien gewenst, een verbinding met andere functionele groepen volgens conclusies 5 - 9 en/of een katalysator met elkaar worden vermengd en vervolgens het verkregen mengsel op een substraat wordt aangebracht
20 en het aldus beklede of geïmpregneerde substraat in de eerste reactietrap wordt verhit tot een temperatuur van 50 - 200°C gedurende 0,5 - 10 min, waarna het gevormde intermediaire materiaal een tweede behandeling ondergaat welke bestaat uit:

- nerven en/of anderszins vervormen en daarna verder verhitten tot een temperatuur tussen 10 en 100°C boven die van de
25 eerste reactietrap, of
- verhitten tot een temperatuur tussen 10 en 100°C boven die van de eerste reactietrap waarbij het intermediaire materiaal vervloeit of verweekt, gevolgd door nerven en/of ver-
30 vormen van het materiaal, of
- het aanbrengen van een tweede substraat op het intermediaire materiaal, gevolgd door, al of niet onder druk, lamineren van het tweede substraat in de intermediaire coating bij een temperatuur tussen 10 en 100°C boven die van de
35 eerste reactietrap waarbij het intermediaire materiaal verder uithardt, gevolgd door verwijderen van het eerste substraat.
- nerven en/of vervormen, eventueel bij een verhoogde tempe-

ratuur bijvoorbeeld tussen 10 en 100°C boven die van de eerste reactietrap, gevolgd door uitharden na radicaal of UV-initiatie,

- lassen of als afdichting toepassen op andere materialen of op een stuk van hetzelfde type materiaal bij een temperatuur tussen 10 en 100°C boven die van de eerste reactietrap.

12. Werkwijze volgens conclusies 2 - 11, met het kenmerk, dat de totale hoeveelheid van de isocyanaat- en/of keton- en/of epoxide- en/of anhydride- en/of cyclische carbonaatgroepen zich stoichiometrisch verhoudt tot de totale hoeveelheid polyhydrazide- en/of polysemicarbazide-functionele verbinding, carbodihydrazide, hydrazide of semicarbazide met een lagere reactiviteit of met een andere deeltjesgrootte, amine, gehinderde amine, gechloreerde amine, een met een polymeer afgeschermd amine, een geblokkeerde amine, azetidine, aspartaat, carboxyl, aromatische amine, hydroxyde en/of melamine tussen 3:1 en 1:3 en bij voorkeur tussen 1.5:1 en 1:1.5.

13. Werkwijze volgens conclusies 2 - 12, met het kenmerk, dat de verhouding tussen de isocyanaatgroepen en de keton-, epoxide-, anhydride-, melamine-, siloxaan-, onverzadigde en/of cyclische carbonaatgroepen, ligt tussen 20:1 en 1:20 en bij voorkeur ligt tussen 10:1 en 1:10.

14. Uitgehard product, verkregen met een werkwijze volgens één der voorgaande conclusies 1-13.